

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## BEST AVAILABLE IMAGES

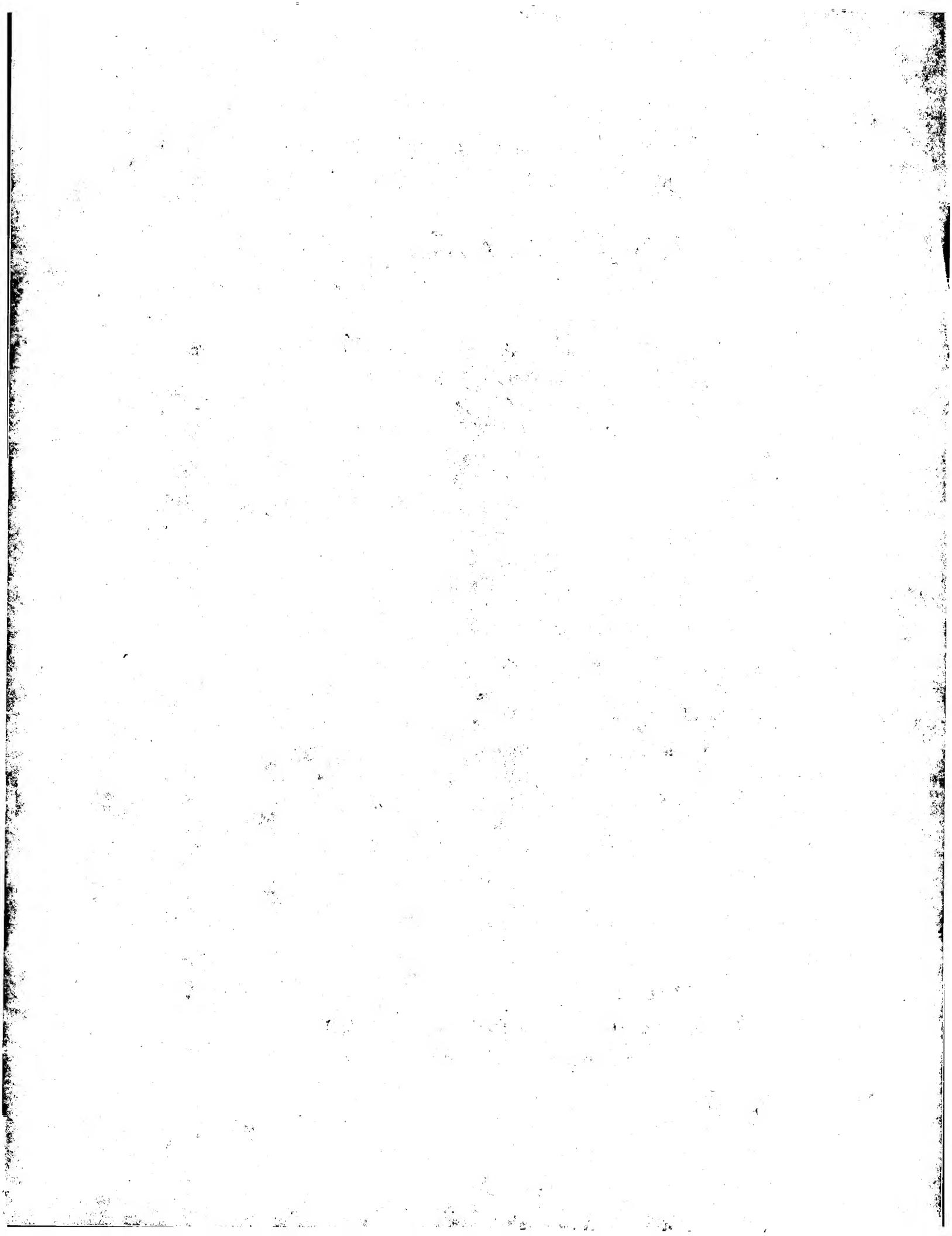
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(51)

Int. Cl. 2:

C 09 J 3-14

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 09 J 7-02



DT 23 60 441 A1

(11)

# Offenlegungsschrift

23 60 441

(21)

Aktenzeichen:

P 23 60 441.3-43

(22)

Anmeldetag:

30. 11. 73

(43)

Offenlegungstag:

17. 4. 75

(30)

Unionspriorität:

(32) (33) (31)

1. 12. 72 USA 311118

(51)

Bezeichnung:

Wasserdispergierbarer druckempfindlicher Klebstoff, mit diesem hergestelltes Klebeband und neue Klebrigmacher dafür

(71)

Anmelder:

Minnesota Mining and Manufacturing Co., St. Paul, Minn. (V.St.A.)

(74)

Vertreter:

Ruschke, H., Dr.-Ing.; Ruschke, O., Dipl.-Ing.; Ruschke, H.E., Dipl.-Ing.; Pat.-Anwälte, 1000 Berlin und 8000 München

(72)

Erfinder:

Blake, Fredrick Donald, St. Paul, Minn. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

ORIGINAL INSPECTED

M 3350-

**2360441**

PATENTANWÄLTE

Dr. - Ing. HANS RUSCHKE

Dipl. - Ing. OL'F RUSCHKE

Dipl.-Ing. HANS E. RUSCHKE

1 BERLIN 33

Augusta-Viktoria-Straße 62

Minnesota Mining and Manufacturing Company,  
Saint Paul, Minnesota 55101, V.St.v.A.

---

wasserdispergierbarer druckempfindlicher Klebstoff, mit diesem  
hergestelltes Klebeband und neue Klebrigmacher dafür

---

Die Erfindung bezieht sich auf wasserdispergierbare, normaler-  
weise klebrige und druckempfindliche Klebstoffe, ein damit her-  
gestelltes Klebeband und auf neue Klebrigmächer für wasserdis-  
pergierbare kautschukartige Polymerisate.

Papierherstellungs- und Druckvorgänge erfordern ein Spleißen  
oder Zusammenfügen des Endes einer Papierrolle mit dem Anfang  
einer anderen Papierrolle sowie auch ein Wiederzusammenfügen  
einer Papierrolle nach dem Herausschneiden von defektem Material.  
Es ist wesentlich, daß derartige Spleißoperationen schnell und  
leicht durchgeführt werden können, wofür die Verwendung eines  
Klebstoffs erforderlich ist, der schnell seine größtmögliche  
Festigkeit erreicht und diese Festigkeit während der nachfol-  
genden Arbeitsvorgänge beibehält. In einer Zeit, in der die

BAD ORIGINAL

**509816/1009**

2360441

Wirtschaftlichkeit von erheblicher Bedeutung ist, ist es wichtig, daß die Spleißteile nicht verworfen, sondern zu der Papierrolle zur Wiederverarbeitung zurückgeführt werden. Daher ist es notwendig, daß die Spleißstelle (insbesondere der zur Bildung der elben benutzte Klebstoff) wasserdispergierbar ist und erneut in einer Pulpe verwendet werden kann. Diese gemeinsamen Erfordernisse schließen die Verwendung üblicher normalerweise klebrigster und druckempfindlicher Kautschukharzklebstoffe aus. Bisher sind mehrere wasserlösliche druckempfindliche Klebstoffe entwickelt und industriell verwendet worden, doch keiner dieser Klebstoffe konnte der gewünschten Kombination von physikalischen Eigenschaften entsprechen und außerdem billig sein.

Ein früherer Klebstoff, der zum Spleißen von Papier benutzt wurde, war Polyacrylsäure, ein wasserlösliches Polymerisat, das in Gegenwart von Wasser kautschukartig ist, aber bei geringem Feuchtigkeitsgehalt spröde und bröcklig wird. In der US-Patentschrift 2 838 421 (Sohl) ist ein Spleißband beschrieben, bei dem die betreffenden kautschukartigen Polymerisatklebstoffe mit Polypropylenglykol zur Verleihung von Biegsamkeit, insbesondere in einer Umgebung mit geringem Feuchtigkeitsgehalt, vermischt werden. Doppelt beschichtete Papierstreifen, die mit solchen Klebstoffen hergestellt worden sind, sind in großem Umfange in der Papierherstellungs- und Druckindustrie verwendet worden. Obwohl diese Papierstreifen in mancher Hinsicht ausgezeichnet sind, werden die Klebrigkeits und die Ablösbarkeit von der in die Streifenrolle eingefügten Schutzschicht bei hohem Feuchtigkeitsgehalt der Umgebung nachteilig beeinflusst.

In der US-Patentschrift 3 441 430 (Peterson) ist ein Spleißbandprodukt beschrieben, bei dem der druckempfindliche Klebstoff ein wasserlösliches Acrylsäure-Ätheracrylat-Copolymerisat ist, das mit einem flüssigen wasserlöslichen Weichmacher, der mindestens eine Ätherbindung enthält, weichgemacht ist. Wegen dieser Ätherbindung ist der Klebstoff von Natur aus gegen Oxidation empfindlich, und die Leistungsfähigkeit des Klebstoffs wird sehr von den Bedingungen beeinflusst, denen er zuvor unterworfen worden ist.

Wenn der Klebstoff z.B. hoher Temperatur ausgesetzt wird (entweder vor oder nach der Verwendung zum Spleißen), können sich die Klebrigkeits-, die Biegsamkeit und die Wiederverwendbarkeit in einer Pulpe vermindern. Es ist nicht immer möglich, den Streifen vor solchen Bedingungen zu schützen.

In der US-Patentschrift 3 661 874 (Olson) ist ein wasserlöslicher druckempfindlicher Klebstoff beschrieben, der durch Umsetzung eines epoxidierten Kautschukpolymerisats mit einem wasserlöslichen sekundären Monoamin und Klebrigmachen des Polymerisats mit einem wasserlöslichen Klebrigmacher-Weichmacher gebildet wird. Wenn der Klebstoff sorgfältig hergestellt wird, hat er außergewöhnliche physikalische Eigenschaften, die alle den von der Papierherstellungsindustrie geforderten Bedingungen genügen, doch ist das Herstellungsverfahren umständlich und daher teuer.

Die Erfindung schlägt normalerweise klebrige und druckempfindliche Klebstoffe vor, die wasserdispergierbar oder wasserlöslich sind, wie die in dem vorstehenden Absatz erörterten bekannten Klebstoffe. Die Klebstoffe der Erfindung zeigen aber bessere Klebrigkeits- und Wärmebeständigkeit als der in der US-Patentschrift 3 441 430 beschriebene Klebstoff und sind leichter herzustellen als der in der US-Patentschrift 3 661 874 beschriebene Klebstoff. Die Klebstoffe der Erfindung werden als Schicht auf eine ablösbare Schutzschicht aufgetragen und in Form von Kopplungs- oder Übertragungsbänder verwendet, d.h. die freie Oberfläche des Klebstoffs wird auf einem ersten Substrat angeklebt, die Schutzschicht wird entfernt und die neu freigelegte Oberfläche wird auf einem zweiten Substrat angeklebt. Mit diesen Klebstoffen hergestellte Spleißbänder sind in einer Pulpe leicht wiederverwendbar, und die Klebstoffe können so formuliert werden, daß sie ausgezeichnete Scherhaftfestigkeits- und "Naßgreif"-Eigenschaften aufweisen. Obwohl die Klebstoffe die vorstehend angegebenen wertvollen Eigenschaften haben, sind sie verhältnismäßig billig.

SAD ORIGINAL

509816 / 1009

Nach der Erfindung wird ein Trägerbogen auf wenigstens einer Oberfläche mit einem normalerweise klebrigen und druckempfindlichen Klebstoff versehen, der auf kautschukartigem Copolymerisat von (a) einem oder mehreren Alkylacrylaten, die sich von einem nicht-tertiären Alkylalkoholmonomeren mit einer 1-14-Kohlenstoffkette, wobei der Durchschnitt vorzugsweise etwa 4-12 Kohlenstoffatomen entspricht, herleiten, und (b) einem oder mehreren Vinylcarbonsäuremonomeren basiert, das bzw. die mindestens teilweise mit einem sekundären oder tertiären Alkanolamin mit 4-8 Kohlenstoffatomen (gegebenenfalls mit Polyoxyäthylen oder Polyoxypropylen kettenverlängert) neutralisiert ist bzw. sind, um das sonst wasserunlösliche kautschukartige Copolymerisat wasserdispersierbar zu machen. Zur Herstellung des Copolymerisats werden etwa 20 bis 90 Gew.-% Acrylatmonomer und entsprechend etwa 80 bis 10 Gew.-% Säuremonomer verwendet. Es ist im allgemeinen vorteilhaft, mit 100 Gewichtsteilen eines Copolymerisats bis zu 400 Gewichtsteile wasserdispersierbares, klebrigkeitsförderndes Material, wie Weichmacher oder Klebrigmacher, zu vermischen, obwohl nicht alle Copolymerivate diese Komponente erfordern. Wenn weder ein Weichmacher noch ein Klebrigmacher in der Klebstoffmasse enthalten ist, ist das zur Neutralisation des Säureteils des Copolymerisats verwendete Alkanolamin vorteilhafterweise ein Dialkylamin, insbesondere ein Dimethylamin, das mit Äthylenoxid oder Propylenoxid kettenverlängert ist.

Wie oben angegeben ist, soll das zur teilweisen Neutralisation der Säurefunktion des Copolymerisats verwendete Alkanolamin ein sekundäres oder terciäres sein. Obwohl Monoalkanolamine verwendet werden können, werden Di- und Trialkanolamine bevorzugt; ein Ersatz aller zur Verfügung stehender Aminowasserstoffe durch eine Alkyl- oder Alkanolgruppe schliesst die Möglichkeit einer Amidbildung aus, die die Wasserlöslichkeit verringern und das Altern des Klebstoffprodukts nachteilig beeinflussen würde. Es ist im allgemeinen vorteilhaft, Alkanolamine mit einer minimalen Anzahl Kohlenstoffatome zu verwenden, um so die auf eine sterische Hinderung zurückzuführende Schwierigkeit bei der Umsetzung

auf ein Kleinstmaß zu beschränken. So ist es z.B. sehr vorteilhaft, Alkanolamine zu verwenden, bei denen wenigstens eines und vorzugsweise mehrere der Aminowasserstoffatome durch Ketten ersetzt sind, die nur ein Kohlenstoffatom enthalten. Falls es erwünscht ist, ein Alkanolamin zu verwenden, das eine erhebliche Anzahl Kohlenstoffatome enthält, sollten zwei niedrigere Alkyl- oder Alkanolgruppen (z.B. Methyl oder Äthanol) an das Stickstoffatom gebunden sein.

Weichmacher und Klebrigmacher führen in völlig verschiedener Weise zu dem gleichen physikalischen Ergebnis. Ein Weichmacher verleiht Klebrigkeits durch Erweichen eines harten Polymerisats, d.h. durch wirksames Erniedrigen der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ). Ein Klebrigmacher führt demgegenüber zu einer Erhöhung der  $T_g$  des Polymerisats. Geeignete wasserdispergierbare Weichmacher für die Durchführung der Erfindung sind z.B. ölige flüssige substituierte oder unsubstituierte Polyoxyalkylenverbindungen, wie z.B. die Polyoxyäthylenaddukte von alkylsubstituierten Phenolen, wie z.B. Octyl- oder Nonylphenol. Besonders bevorzugte Klebrigmacher sind die neuen neutralen oder mäßig sauren Reaktionsprodukte von natürlich vorkommenden normalerweise wasserunlöslichen sauren Harzen / typischerweise mit einer Säurezahl (d.h. der zur Neutralisation von 1 g erforderlichen Anzahl mg KOH) in dem Bereich von 135 bis 170, obwohl Harze mit Säurezahlen außerhalb dieses Bereichs ebenfalls verwendet werden können / mit sekundären oder tertiären Alkanolaminen, die unter Berücksichtigung der gleichen Erfordernisse, wie sie oben erörtert worden sind, gewählt werden.

Allgemein ausgedrückt, wird eine Wasserdispergierbarkeit erzielt, wenn etwa 3 bis 22 Gew.-% des gesamten Copolymerisats aus Carboxylgruppen bestehen, die später neutralisiert worden sind, wobei die erforderlichen Prozentgehalte in direkter Beziehung sowohl zu der Kettenlänge als auch dem Prozentgehalt von Acrylmonomer, das zur Herstellung des Copolymerisats verwendet worden ist, stehen. Es ist nicht unbedingt wesentlich, daß die gesamte in dem Copolymerisat vorhandene Säurefunktion neutralisiert wird,

N 100  
2360441

vorausgesetzt, daß genügend Säure neutralisiert worden ist, um eine Wasserdispersierbarkeit zu verleihen. Die Säurefunktion kann natürlich über den Punkt hinaus, der für eine Wasserdispersierbarkeit erforderlich ist, neutralisiert werden, obwohl dabei beachtet werden muß, daß der erhaltene Klebstoff dadurch empfindlicher gegenüber atmosphärischer Feuchtigkeit gemacht wird.

#### Testverfahren

Es wird angenommen, daß eine kurze Erläuterung bestimmter Testverfahren, die zur Bewertung verschiedener Eigenschaften der wasserlöslichen druckempfindlichen Klebstoffe und der daraus hergestellten Bänder benutzt werden, zum Verständnis der Erfindung beitragen wird.

#### Klebrigkei<sup>t</sup> gegenüber einer rollenden Kugel

Bei diesem Test wird eine Stahlkugel mit einem Durchmesser von 11,1 mm über eine Ebene mit einer Länge von ungefähr 15 cm und einer Neigung mit einem Winkel von 21°-30° zu einer horizontalen Fläche abwärts gerollt, auf der das zu bewertende Band mit der Klebstoffseite nach oben angeordnet ist, wobei die Dicke der Klebstoffschicht mindestens 25 µm beträgt. Die Wegstrecke, die die Kugel entlang der horizontalen Klebstoffoberfläche rollt, wird gemessen, wobei die Klebrigkei<sup>t</sup> umgekehrt proportional der Wegstrecke ist. Weitere Einzelheiten dieses Tests sind in "Test Methods for Pressure-Sensitive Tapes", 6. Ausgabe, Pressure-Sensitive Tape Council, Glenview, Illinois 60025, Test Nr. PSTC-6 angegeben. Allgemein ausgedrückt, sollen die zur Durchführung der Erfindung verwendeten Klebstoffe, einen Wert für die Klebrigkei<sup>t</sup> gegenüber einer rollenden Kugel von nicht mehr als etwa 51 cm und vorzugsweise weniger als etwa 38 cm haben. Wenn ein Band zum gemeinsamen Spleißen von Papierrollen mit einer Geschwindigkeit von vielleicht 750 m je Minute verwendet werden soll (d.h. beim sogenannten Flugspleißen), werden Kleb-

M 3350  
2360441

rigkeitswerte in der Größenordnung von 2,5 bis 7,5 cm sehr bevorzugt. Wenn das Band andererseits für solche Anwendungen, wie z.B. zum Verschließen von Ölkannen, benutzt werden soll, sind niedrigere Werte für die Klebrigkeitsfestigkeit gegenüber einer rollenden Kugel nicht erforderlich.

#### Scherhaftfestigkeit

Ein Endteil mit einer Größe von 2,54 cm x 2,54 cm eines Streifens von 2,54 cm x 15,24 cm aus einem Band, das durch Auftragen einer Klebstoffsenschicht mit einer Dicke von 25  $\mu$ m oder dicker auf einer superkalandrierten Kraftpapierunterlage mit einem Gewicht von 68 g/m<sup>2</sup> hergestellt worden ist, wird an einer blanken Testplatte aus angelassenem Stahl angeklebt und mit zwei Durchgängen einer Laufwalze von etwa 2 kg ausgewalzt. Die Platte wird dann in eine Einspannvorrichtung eingeklemmt, die in einem Winkel von 2° zu der Senkrechten angeordnet ist, so daß das 12,70-cm-freie Ende des Bands sich nach unten erstreckt, und zwar mit einem Winkel von 178° zu der Testplatte, und ein Gewicht von 500 g wird an dem Bandende befestigt. Die Zeit, die das Band benötigt, um sich von der Platte zu trennen, wird in Minuten gemessen, wobei die Scherhaftfestigkeit in direkter Beziehung zu der verstrichenen Zeit steht. Weitere Einzelheiten sind an der oben angegebenen Stelle "Test Methods for Pressure-Sensitive Tapes", Test PSTC-7 zu finden. Es ist vorteilhaft, eine Scherzeit über 100 Minuten zu haben, obwohl ein äußerst klebriger Klebstoff befriedigend sein kann, wenn er eine Scherzeit von nur 50 Minuten hat.

#### Klebrigkeitsfestigkeit beim Polykentest

Das Ende eines Stabes aus korrosionsfestem Stahl mit einem Durchmesser von 1,6 mm wird gegen die Oberfläche des Klebstoffs mit einer Geschwindigkeit von 1/2 cm/s und einem Druck von 100 g/cm<sup>2</sup> getrieben. Nach einer Verweilzeit von 1 Sekunde wird die Kraft gemessen, die erforderlich ist, um den Stab mit einer Geschwindigkeit von 1/2 cm/s zu entfernen. Die Klebrigkeitsfestigkeit steht in direkter Beziehung zu der Kraft in Gramm.

509816/1009

BAD ORIGINAL

### Wasserdispersierbarkeit

Das zu testende Material wird in flüssige Form übergeführt (falls diese nicht der natürliche Zustand des Materials ist), und zwar durch Lösen des Materials in einem geeigneten organischen Lösungsmittel oder durch Erwärmen des Materials, so daß es fließfähig wird. Das Material wird dann als Schicht auf ein superkalandriertes Kraftpapier mit einem Gewicht von 68 g/m<sup>2</sup> aufgetragen, und etwa vorhandenes Lösungsmittel wird durch Trocknen in einem Ofen entfernt, wobei eine Schicht mit einer Dicke in der Größenordnung von 25 bis 50 µm zurückbleibt. Ein paar Tropfen Wasser werden dann auf die Oberfläche gesprengt, und die so befeuchtete Oberfläche wird mit einem Finger gerieben. Ein wasserdispersierbares Material wird zunächst etwas schlüpfrig werden und dann beginnen sich zu lösen. Dem Verfahren, das in dem nachfolgend beschriebenen Test zur Ermittlung der Wiederverwendbarkeit in einer Pulpe beschrieben ist, kann ebenfalls gefolgt werden.

### Wiederverwendbarkeit in einer Pulpe

Ein Streifen mit einer Größe von 20 cm x 2,5 cm eines doppelt beschichteten Spleißbands wird "sandwichartig" zwischen zwei gleich großen Streifen aus Löschkarton angeordnet\* und zu einer Größe von 1,3 cm<sup>2</sup> zerschnitten. Diesen Quadranten wird genügend Löschkarton, das zu einer Größe von 1,3 cm<sup>2</sup> zugeschnitten worden ist, zugegeben, um ein Gesamtgewicht von 15 g zu erhalten, und dann werden alle Quadrate in einen Waring-Mischer mit 500 ml Wasser gebracht. Der Mischer wird 30 Sekunden lang in Betrieb gesetzt, und das nach oben zu den Seiten und dem Deckel des Mixers verspritzte Material wird mit einer Waschflasche in den Mischer zurückgewaschen. Der Mischer wird erneut 30 Sekunden lang in Betrieb gesetzt und das verspritzte Material wie zuvor

\* Für Streifen mit Klebstoff auf nur einer Seite wurden zwei Streifen auf dem Löschkarton aufgeklebt.

M 3350  
2360441

durch Abwaschen in den Mischer zurückgegeben, wonach der Mischer abschliessend 30 Sekunden in Betrieb gesetzt wird. Das Material wird dann aus dem Mischer entfernt, ~~W~~ mal mit Wasser gewaschen und unter Benutzung einer grossen Papierbogenform zu einem Handbogen ausgebildet. Der Bogen wird aus der Form herausgedrückt, zwischen Löschpapier 1 1/2 Minuten in einer hydraulischen Presse gepresst, aus dieser entfernt, getrocknet und auf Teilchen aus nicht in Pulpe zurückgeföhrtes Spleißband hin untersucht. Wenn irgendwelche dieser Teilchen vorhanden sind, wird das Band als ungenügend angesehen. Weitere Einzelheiten sind in TAPPI Test RC-232 angegeben.

Der vorstehend beschriebene Test ist nicht bei Bandprodukten anwendbar, bei denen z.B. die Unterlage aus biaxial orientiertem Polyesterfilm besteht, der sich als solcher nicht in eine Pulpe rücküberführen lässt. Solche Unterlagen sind jedoch stark und können für ein Spleißband benutzt werden, bei dem die abgelöste Unterlage aus dem Holländer entfernt werden soll.

Die nachfolgenden nicht begrenzenden Ausführungsbeispiele dienen der weiteren Erläuterung und dem Verständnis der Erfindung. In jedem Fall wurde ein Acrylat-Vinylcarbonsäure-Copolymerisat hergestellt, wie es im allgemeinen in der US-Patentschrift 2 884 126 (Ulrich) beschrieben ist. Die Monomeren, die copolymerisiert werden sollten, wurden in Aceton (acetane) (das gewöhnlich bis zu 20 % Methanol oder 10 % Wasser enthielt) gelöst, und unter Anwendung von Azobisisobutyronitril als Katalysator wurde die Lösung 24 Stunden lang bei 53° C gehalten, wonach die Polymerisation weitgehend beendet war. Der erhaltenen viskosen Lösung wurden dann eine kleine Menge Wasser und eine Alkanolaminmenge zugegeben, die nach der Berechnung zur Neutralisation des gewünschten Anteils Säurefunktion ausreicht, d.h. mindestens genügend, um der endgültigen Klebstoffformulierung Wasserdispergierbarkeit zu verleihen. Die erhaltene Lösung wurde dann entweder direkt auf eine Unterlage aus superkalandriertem Kraftpapier (mit einem Gewicht von 68 g/m<sup>2</sup>) als Schicht

509816/1009

BAD ORIGINAL

aufgetragen oder zunächst durch Einmischen eines wasserdispergierbaren Weichmachers oder Klebrigmachers in flüssiger Form modifiziert und dann als Schicht aufgetragen. Weichmacher, die wasserlösliche Polyoxyalkylenverbindungen sind, sind selbst nur Flüssigkeiten und werden daher ohne Modifizierung direkt zugegeben. Wenn jedoch der Klebrigmacher ein wasserdispergierbares Harz war, wurde dieser durch Lösen von wasserunlöslichen sauren Harz in Isopropylalkohol und Umsetzen mit genügend Alkanolamin, um eine Wasserdispergierbarkeit zu erzielen, hergestellt. Die genaue zur Erzielung der Wasserdispergierbarkeit erforderliche Alkanolaminmenge hängt von dem speziellen Harz ab, doch ist eine 65- bis 90 %ige Neutralisation der Säurefunktion typisch. Auf jeden Fall wurde die Klebstoffschicht dann in einem Luftumlaufofen bei 65 bis 80° C etwa 5 Minuten lang getrocknet.

Der Einfachheit halber werden die nachfolgenden Beispiele in Tabellenform angegeben, wobei das Herstellungsverfahren im wesentlichen dem vorstehend beschriebenen Verfahren entspricht. Alle Teile und Prozentangaben beziehen sich auf das Gewicht, falls es nicht anders angegeben ist. In jedem Fall war der Klebstoff wasserdispergierbar und waren mit dem Klebstoff gebildete Spleißstellen wieder in einer Pulpe zu verwenden. Die folgenden Abkürzungen werden benutzt:

#### Acrylatmonomere

|     |  |
|-----|--|
| DDA | Dodecylacrylat   |
| EA  | Äthylacrylat   |
| IOA | Isooctylacrylat (gemischtes Esterprodukt, das durch Umsetzung von Acrylsäure und den Octylalkoholisomeren erhalten worden ist) |
| nBA | n-Butylalkohol   |

Acrylsäuremonomeren

AA Acrylsäure  
IA Itaconsäure  
MAA Methacrylsäure

Alkanolamin

AMPD = 2-Amino-2-methyl-1,3-propandiol  
DEA Diäthanolamin  
DME 180 Dimethylpolyoxyäthylen, Molekulargewicht von 180  
DMEA Dimethyläthanolamin  
DMP 160 Dimethylaminpolyoxypropylen, Molekulargewicht von 160  
DMP 400 Dimethylaminpolyoxypropylen, Molekulargewicht von 400  
MDEA Methyldiäthanolamin  
QUAD N,N,N',N'-Tetra-3-hydroxypropyläthylendiamin  
TEA Triäthanolamin  
THAM Trishydroxymethylaminomethan  
TIPA Triisopropanolamin

Harzklebrigmacher

GR Zapfkollophonium (gum rosin)  
GRM Mit Maleinsäure umgesetztes Zapfkollophonium (maleated  
gum rosin)  
TOR Tallölharz  
TORD Disproportioniertes Tallölharz  
TORP polymerisiertes Tallölharz  
WRD Disproportioniertes Baumharz  
WRH Hydriertes Baumharz

Polyoxalkylenweichmacher

NPEO Polyoxäthylenaddukt von Nonylphenol, enthaltend 61 %  
Äthylenglykol  
PPG Polyoxpropylenglykol, mittleres Molekulargewicht von 660  
PPEG Polyäthylenglykolmonophenyläther, mittleres Molekulargewicht von 270.

Tabelle I

| Copolymerisat       |                   |          |         | Kettenbrüche |                                 |                    |                  |     |                   |                                 |   |
|---------------------|-------------------|----------|---------|--------------|---------------------------------|--------------------|------------------|-----|-------------------|---------------------------------|---|
| Acrylat-<br>monomer | Säure-<br>monomer | Beispiel | Typ     | Gew.-%       | Teile<br>von nach-<br>folgendem | Copoly-<br>merisat | Alkanol-<br>amin | Typ | Alkanol-<br>amin- | neutrali-<br>sations-<br>mittel | %<br>neutra-<br>lisierter<br>säure-<br>funktion |
| 1                   | 100               | 100      | DMP 400 | 6,25         | 100                             | DMP                | WRH              | WRH | WRH               | MDEA                            | 98  |
| 2                   | 100               | 100      | DMP 160 | "            | 25                              | DMP                | WRH              | WRH | WRH               | MDEA                            | 98  |
| 3                   | 100               | 100      | DMP 160 | "            | 25                              | DMP                | WRH              | WRH | WRH               | MDEA                            | 98  |
| 4                   | 75                | 25       | DMP 400 | 3,88         | 50                              | DMP                | WRH              | WRH | WRH               | MDEA                            | 98  |
| 5                   | 75                | 25       | DMP 400 | "            | 25                              | DMP                | WRH              | WRH | WRH               | MDEA                            | 98  |
| 6                   | 100               | 100      | DMP 400 | "            | 50                              | DMP                | WRH              | WRH | WRH               | MDEA                            | 98  |
| 7                   | 100               | 100      | DMP 400 | "            | 100                             | DMP                | WRH              | WRH | WRH               | MDEA                            | 98  |
| 8                   | 100               | 100      | DMP 400 | "            | 100                             | DMP                | WRH              | WRH | WRH               | MDEA                            | 98  |
| 9                   | 50                | 50       | DMP 400 | 4,68         | 150                             | DMP                | WRH              | WRH | WRH               | MDEA                            | 98  |
| 10                  | 100               | 75       | DMP 400 | 12,5         | 50                              | DMP                | WRH              | WRH | WRH               | MDEA                            | 98  |
| 11                  | "                 | "        | DMP 400 | "            | 25                              | DMP                | WRH              | WRH | WRH               | MDEA                            | 98  |
| 12                  | "                 | "        | DMP 160 | "            | 200                             | DMP                | WRH              | WRH | WRH               | MDEA                            | 98  |
| 13                  | "                 | "        | DMP 160 | 15,6         | 100                             | NPEO               | "                | "   | "                 | NPEO                            | 98  |
| 14                  | "                 | "        | DMP 160 | "            | (80)                            | WRH                | MDEA             | "   | "                 | NPEO                            | 98  |
|                     |                   |          |         |              | (40)                            |                    |                  |     |                   |                                 |   |

509816 / 1009

BAD ORIGINAL

M 3350

2360441

Tabelle I (Fortsetzung)

|    |     |    |     |    |     |         |      |     |      |         |
|----|-----|----|-----|----|-----|---------|------|-----|------|---------|
| 15 | TOA | 50 | AA  | 50 | 20  | DMP 400 | 6,25 | 150 | NNEO | -       |
| 16 | "   | "  | "   | "  | "   | "       | "    | 150 | PPG  | -       |
| 17 | DDA | 50 | "   | 50 | 25  | "       | 7,82 | 200 | WRH  | MDEA    |
| 18 | "   | "  | "   | "  | "   | "       | "    | 300 | "    | "       |
| 19 | "   | "  | "   | "  | "   | "       | "    | 400 | "    | "       |
| 20 | TOA | 75 | "   | 25 | 100 | MDEA    | 15,6 | 150 | TORD | "       |
| 21 | "   | "  | "   | "  | "   | "       | "    | "   | TOR  | "       |
| 22 | "   | "  | "   | "  | "   | "       | "    | "   | WRH  | "       |
| 23 | "   | "  | "   | "  | "   | "       | "    | "   | WHD  | "       |
| 24 | "   | "  | "   | "  | "   | "       | "    | "   | GR   | "       |
| 25 | "   | "  | "   | "  | "   | "       | "    | "   | GRM  | "       |
| 26 | "   | "  | "   | "  | "   | "       | "    | "   | TORP | "       |
| 27 | DDA | 20 | "   | 80 | 20  | DMP 400 | 10,0 | 200 | WRH  | DMP 160 |
| 28 | "   | 65 | "   | 35 | 100 | DMP 400 | 21,9 | 50  | PPG  | -       |
| 29 | nBA | 75 | "   | 25 | 50  | MDEA    | 8,68 | 75  | NPEO | -       |
| 30 | "   | 90 | "   | 10 | 100 | DMP 400 | 6,93 | -   | -    | -       |
| 31 | DDA | 50 | AA  | 50 | 100 | DMP 400 | 8,85 | -   | -    | -       |
| 32 | "   | 80 | MAA | 20 | 100 | MDEA    | 10,5 | 25  | WRH  | MDEA    |
| 33 | nBA | 80 | "   | 20 | 100 | TEA     | 10,5 | -   | -    | -       |
| 34 | "   | 80 | "   | 20 | 100 | DME 180 | 10,5 | -   | -    | -       |

509816/1009

Das neutralisierte Copolymerisat hat nur eine knapp an der Grenze liegende Wasserlöslichkeit.

Tabelle I a

## Klebstoffleistungsfähigkeit

| Bei-<br>spiel | Klebrigkei-<br>t gegenü-<br>ber einer<br>rollenden Kugel,<br>cm | Scherhaft-<br>festigkeit,<br>min. | Klebrigkei-<br>t beim Poly-<br>kentest,<br>g |
|---------------|---|-----------------------------------|--|
| 1             | 11,4  |                                   |  |
| 2             | 7,6   | 1277                              |  |
| 3             | 3,0   | 32                                |  |
| 4             | 4,6   | 143                               |  |
| 5             | 28  | 4388                              |  |
| 6             | 17  | 718                               |  |
| 7             | 27,1  | 495                               |  |
| 8             | 20,8  | 298                               |  |
| 9             | 19,2  |                                   |  |
| 10            | 2,8   | 54                                |  |
| 11            | 12,7  | 172                               |  |
| 12            | 26,6  |                                   |  |
| 13            | 16,3  | 56                                |  |
| 14            | 2,5   | 110                               |  |
| 15            | 14,2  |                                   |  |
| 16            | 18,2  |                                   |  |
| 17            | 15  | 4625                              |  |
| 18            | 25  | 690                               |  |
| 19            | 42  | 710                               |  |
| 20            | 5,6   |                                   | 70   |
| 21            | 11,9  |                                   | 55   |
| 22            | 3,0   |                                   | 40   |
| 23            | 13  |                                   | 110  |
| 24            | 14,5  |                                   | 110  |
| 25            | 26,4  |                                   | 60   |
| 26            | 46  |                                   | 182  |
| 27            | 20,4  |                                   |  |
| 28            | 15,2  |                                   |  |
| 29            | 6,6   |                                   |  |
| 30            | 5,8   |                                   |  |
| 31            | 11,2  |                                   |  |

509816/1009

ORIGINAL INSPECTED

Tabelle I a (Fortsetzung)Klebstoffleistungsfähigkeit

| Bei-<br>spiel | Klebrigkeit<br>gegenüber einer<br>rollenden Kugel,<br>cm | Scherhaft-<br>festigkeit,<br>min. | Klebrigkeit<br>beim Poly-<br>kentest,<br>% |
|---------------|--|-----------------------------------|--|
|               |  |                                   | 5  |
| 32            | 8,9  |                                   |  |
| 33            | 30   |                                   |  |
| 34            | 6,6  |                                   |  |

Die nachfolgende Tabelle II gibt qualitativ die Wirksamkeit von verschiedenen Alkanolaminen in Bezug auf die Wasserlöslichkeit und gleichzeitig den verliehenen Klebrigkeitsgrad eines im Verhältnis von 75:25 zusammengesetzten IOA;AA-Copolymerisats vergleichend wieder.

Tabelle II

| Alkanolamin      | Verliehener<br>Klebrigkeitsgrad | Verliehener<br>Wasserlöslichkeits-<br>grad |
|------------------|---------------------------------|--|
| AMPD (primäres)  | keiner                          | gut  |
| DEA (sekundäres) | gut                             | gut  |
| TEA (tertiäres)  | gut                             | gut  |
| DMEA (tertiäres) | ziemlich gut                    | ziemlich gut bis gering                    |
| MDEA (tertiäres) | gut                             | ausgezeichnet                              |
| TIPA (tertiäres) | gut                             |  |
| QUAD (tertiäres) | gut                             |  |

Die nachfolgende Tabelle III gibt qualitativ die Wirksamkeit von verschiedenen Alkanolaminen bezüglich der Verleihung von Klebrigkeit und Wasserlöslichkeit, und zwar unter Verwendung des gleichen hydrierten Baumharzes, vergleichend wieder.

Tabelle III

| Alkanolamin                                  | Verliehener Klebrigkeitsgrad | Verliehener Wasserlöslichkeitsgrad |
|--|------------------------------|------------------------------------|
| AMPD (primäres)                              | keiner                       | ziemlich gut                       |
| THAM (primäres)                              | keiner                       | gut                                |
| EA (primäres)                                | ziemlich gut                 | ziemlich gut                       |
| DEA (sekundäres)                             | gut                          | gut                                |
| TEA (tertiäres)                              | ausgezeichnet                | ausgezeichnet                      |
| DMEA (tertiäres)                             | gut                          | ziemlich gut                       |
| MDEA (tertiäres)                             | ausgezeichnet                | ausgezeichnet                      |
| 50 % Methyl-TEA <sup>+</sup> OH <sup>-</sup> | keiner                       | ausgezeichnet                      |

Der Einfachheit halber ist bei jedem der in den Beispielen angegebenen Copolymerisate ein einziges Acrylatmonomer und ein einziges Säuremonomer verwendet worden. Das Acrylatcopolymerisat kann jedoch durch Copolymerisation von mehreren Acrylaten und/oder Vinylcarbonsäuren erhalten werden; den Beispielen ist außerdem zu entnehmen, daß mehr als ein Weichmacher, Klebrigmacher oder Weichmacher und Klebrigmacher vorhanden sein können. Obwohl es vielleicht am einfachsten ist, sowohl das Acrylatcopolymerisat als auch irgendeinen sauren Klebrigmacher mit genügend Alkanolamin umzusetzen, um jeden Bestandteil als solchen wasserdispergierbar zu machen, kann auch ein Bestandteil zu einem etwas unter dem wasserdispergierbaren Zustand liegenden Zustand neutralisiert werden, wenn der andere Bestandteil zu einem etwas über dem wasserdispergierbaren Zustand liegenden Zustand dispergiert wird. Die Patentansprüche erfassen diese Modifizierungen und ähnliche offensichtlich Äquivalente Modifizierungen. Außerdem wird darauf hingewiesen, daß die Acrylatcopolymerivate nicht bis zu dem Punkt neutralisiert zu werden brauchen, an dem sie als solche wasserdispergierbar sind, vorausgesetzt, daß ein leicht wasserlöslicher Weichmacher (wie z.B. ein Weichmacher auf Polyäthylen- oder Polypropylenoxidbasis) verwendet wird.

Es ist im allgemeinen unerwünscht, mehr Alkanolamin zu verwenden, als zur vollständigen Neutralisation der Säurefunktion eines Harzes erforderlich ist, und zwar weil ein Überschuß von Alkanolamin zur Oxidation und Annahme einer unansehnlichen braunen Farbe führen kann.

Der Fachmann erkennt, daß es nicht möglich ist, hier alle Variationen anzugeben, auf die die Erfindung anwendbar ist, und viele Abwandlungen ergeben sich für den Fachmann von selbst, insbesondere wenn bestimmte Grundlagen erkannt worden sind. Je kürzer die Kettenlänge des Alkohols ist, von dem sich das Acrylatmonomer ableitet, desto fester ist z.B. der erhaltene druckempfindliche Klebstoff. Wenn ein weicherer Klebstoff gewünscht wird, kann die Kettenlänge des Alkohols vergrössert werden; andererseits kann aber auch der Acrylsäureteil des Copolymerisats mit einem relativ langkettigen Alkanolamin umgesetzt werden. Wenn eine grössere Scherhaftfestigkeit bei einem Klebstoff gewünscht wird, der mit einem bestimmten Copolymerisat hergestellt wird, kann ein höheres Molekulargewicht, das mit einer höheren intrinsischen Viskosität verbunden ist, vorgesehen werden; andererseits kann auch eine kleine Menge von einem bekannten Vernetzungsmittel eingearbeitet werden.

Es soll außerdem darauf hingewiesen werden, daß es zur Erzielung bestimmter Ergebnisse vorteilhaft sein kann, kleinere Mengen von monomeren Modifizierungsmitteln in die zur Bildung der Klebstoffe nach der Erfindung verwendeten Copolymerisate einzuarbeiten. Z.B. erhöhen Styrol oder Methylmethacrylat die Festigkeit, erhöht tert.-Butylstyrol die Klebrigkei und verbessert Vinylacetat das Klebvermögen gegenüber Kunststoffen, wie z.B. biaxial orientiertem Terephthalat. Gleichfalls können Farbstoffe, Pigmente, Füllstoffe usw. zugegeben werden, wenn solche Zusätze erforderlich oder vorteilhaft sind.

Obwohl die Erfindung besonders in Verbindung mit einem Spleißband für Papierherstellungs- und Druckvorgänge beschrieben worden ist, ist davon auszugehen, daß der druckempfindlich Klebstoff viele

andere Anwendungsmöglichkeiten hat. Z.B. können Etiketts mit wasserlöslichem Klebstoff auf Schüsseln oder Teller, Gläser und andere Oberflächen aufgebracht werden, die im allgemeinen mit wässrigen Lösungen gereinigt werden. Stoffetiketts, die mit diesem Klebstoff beschichtet sind, können leicht aus der Kleidung, an der sie befestigt sind, ausgewaschen werden. Da der Klebstoff in den meisten Ölen oder ähnlichen Kohlenwasserstofflösungsmitteln praktisch unlöslich ist, kann er außerdem auf Anwendungsgebieten benutzt werden, auf denen übliche normalerweise klebrige und druckempfindliche Klebestreifen sich als ungeeignet erwiesen haben.

- Patentansprüche -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Normalerweise klebriger und druckempfindlicher wasserdispersgierbarer Klebstoff, der in Kombination ein Copolymerisat von Monomeren, enthaltend einen Acrylsäureester und eine Vinylcarbonsäure, enthält und zum Aufbringen in Form einer dünnen Schicht auf mindestens eine Oberfläche eines biegsamen Bogenmaterials, wie wasserdispersgierbares Papier, geeignet ist, dadurch gekennzeichnet, daß
  - (a) das Monomerencopolymerisat im wesentlichen aus
    - (1) etwa 90 bis 20 Gewichtsteilen monomerem Acrylsäureester von nicht-tertiärem Alkylalkohol mit 1 bis 14 Kohlenstoffatomen im Molekül, und
    - (2) etwa 10 bis 80 Gewichtsteilen Vinylcarbonsäuremonomer, das mit dem Acrylsäureester copolymerisierbar ist, besteht, wobei mindestens eine erhebliche Anzahl der Carboxylgruppen in dem Säuremonomer, die etwa 3 bis 22 Gew.-% des Copolymerisats ausmachen, durch Umsetzung mit einem sekundären oder tertiären Alkanolamin mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen neutralisiert worden sind, und
  - (b) in dem Klebstoff 0 bis 400 Gewichtsteile von mindestens einem wasserdispersgierbaren klebrigkeitsfördernden Material, das aus öligen weichmachenden wasserlöslichen Polyoxyäthylenverbindungen und/oder den klebrigmachenden Reaktionsprodukten von sauren Harzen und Alkanolaminen

bestehen kann, enthalten sind, und zwar in einer Menge, die ausreicht, den Klebstoff wasserdispergierbar zu machen und ihm einen Klebrigkeitswert nach dem Test zur Ermittlung der Klebrigkeitswerte gegenüber einer rollenden Kugel von nicht mehr als 50 cm zu verleihen.

2. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Moleküle des nicht-tertiären Alkohols, von dem der Acrylsäureester herstammt, durchschnittlich 4 bis 12 Kohlenstoffatome enthalten, mindestens ein Hauptteil der besagten Moleküle eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kette mit mindestens 4 Kohlenstoffatomen endständig an den Hydroxylkohlenstoffatomen aufweist, die besagte Kette mindestens die Hälfte der gesamten Anzahl der im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome enthält und daß der besagte Acrylsäureester per se zu einer klebrigen, dehnbaren und elastischen Polymerisationsmasse polymerisierbar ist.
3. Produkt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Alkylalkohol im wesentlichen aus Isooctylalkohol und das Carbonsäuremonomer im wesentlichen aus Acrylsäure besteht.
4. Produkt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das wasserdispersierbare Copolymerisat im wesentlichen aus 75 bis 50 Gew.-% Isooctylacrylat und das Carbonsäuremonomer in entsprechender Weise im wesentlichen aus 25 bis 50 Gew.-% Acrylsäure besteht.
5. Produkt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das klebrigkeitsfördernde Material ein Harz ist, das mit einer zum Verleihen einer Wasserdispersierbarkeit geeigneten Menge von sekundärem oder tertiärem Alkanolamin umgesetzt worden ist.
6. Produkt nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkanolamin ein teritäres ist.

7. Produkt nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß etwa 100 Gewichtsteile des Klebrigmachers eingesetzt worden sind.
8. Produkt nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz mit Methyldiäthanolamin umgesetzt worden ist.
9. Produkt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat im wesentlichen aus n-Butylacrylat und Acrylsäure im Verhältnis von 75 zu 25 besteht und etwa 25 % der Säurefunktion neutralisiert worden sind.
10. Produkt nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat im wesentlichen aus n-Butylacrylat und Acrylsäure besteht und praktisch die gesamte Acrylsäure mit einem Polyoxypropylenaddukt vom Dimethylamin neutralisiert worden ist.
11. Produkt nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Acrylat zu Acrylsäure etwa 90 zu 10 beträgt.
12. Neue Stoffmasse mit besonderer Brauchbarkeit auf dem Gebiet des Klebrigmachens aus mindestens teilweise neutralisierten sauren Acrylat-Vinylcarbonsäure-Copolymerisaten zur Erzielung eines wasserdispersierbaren normalerweise klebrigen und druckempfindlichen Klebstoffs des in einem der vorhergehenden Ansprüche definierten Typs, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus dem wasserdispersierbaren Reaktionsprodukt eines sauren Harzes und eines sekundären oder tertiären Alkanolamins besteht.
13. Verfahren zur Herstellung eines normalerweise klebrigen und druckempfindlichen wasserdispersierbaren Klebstoffs unter

**236044**

Vermischen eines kautschukartigen Polymerisats mit einer  
wirksamen Menge Klebrigmacher, dadurch gekennzeichnet,  
daß der Klebrigmacher das Produkt nach Anspruch 14 ist.

-----

Dr. He./Dr.

 **BAD ORIGINAL**

**509816 / 1009**

